

# SUOMI - FINLAND

Patentti No 100729

## PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

on täänään myöntänyt 15 päivänä joulukuuta 1967 annetun patenttilain siihen myöhemmin tehtyine muutoksineen nojalla oheisen patentijulkaisun mukaisen patentin. Patentinhaltajan nimi, keksinnön nimitys ja patenttihakemuksen tekemispäivä käyvät ilmi patentijulkaisun etusivulta.



Helsingissä, 13.02.1998

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Kalle Loponen". The signature is written over a horizontal line.



FI0001007298

(12) PATENTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 100729 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 13.02.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

D 21H 17/67

SUOMI-FINLAND  
(FI)Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökaning	953238
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.06.95
(24) Alkupäivä - Löpdag	29.06.95
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.12.96

(73) Haltija - Innehavare

1. Metsä-Serla Oy, Tutkimusosasto, 08800 Kirkniemi, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Silenius, Petri, c/o Metsä-Serla Oy, Tutkimusosasto, 08800 Kirkniemi, (FI)  
2. Leskelä, Markku, c/o Metsä-Serla Oy, Tutkimusosasto, 08800 Kirkniemi, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Papula Rein Lahtela Oy, Fredrikinkatu 61 A, 6.krs, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Paperinvalmistuksessa käytettävä täyteaine ja menetelmä täyteaineen valmistamiseksi  
I papperstillverkning användbart fyllnadsämne och förfarande för framställning av det

(56) Viitejulkaisut - Anfördta publikationer

FI A 944355 (C 01F 11/18), FI A 931584 (C 04B 16/02), EP A 604095 (D 21H 17/69)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on paperin-valmistuksessa käytettävä päasiassa kalsiumkarbonaatisista muodostunut täyteaine ja menetelmä sen valmistamiseksi. Täyteaine koostuu saostetuista kalsiumkarbonaattipartikkeleista muodostuneesta huokoisista aggregaateista. Menetel-mässä kalsiumkarbonaatti saostetaan.

Uppfinningen avser ett vid papperstillverkning användbart i huvudsak av kalciumkarbonat bildat fyllnadsämne samt förfarande för framställning av detsamma. Fyllnadsämnet består av porösa aggregat bildade av utfällda kalciumkarbonatpartiklar. Vid förfarandet utfälls kalciu-mkarbonatet.

PAPERINVALMISTUKSESSA KÄYTETTÄVÄ TÄYTEAINE JA MENETELMÄ TÄYTEAINEEN VALMISTAMISEKSI

Keksinnön kohteena on paperinvalmistuksessa käytettävä täyteaine, kuten on määritelty patenttivaatimukseen 1 johdanto-osassa. Edelleen eksinnön kohteena on menetelmä ao. täyteaineen valmistamiseksi.

Paperilla tarkoitetaan tässä hakemuksessa paperi- ja kartonkikoneilla valmistettavia erilaisia paperi- ja kartonkilaatuja, päälystettyjä tai päälystämättömiä.

Nykyisin asiakkaat ja lainsäädännölliset toimenpiteet määrävät yhä enemmän paperituotteiden kehityssuunnan. Painopaperin ostajat haluavat säästää postituskuluissa ja pienentää syntyn jätteen määrää. Edelleen pakauksille on määritetty painosta riippuvia jätemaksuja. Yleisesti paperituotteiden hintaan näyttää tulevan ylimääräisenä kustannusrasitteena energia- ja haittaveroja. Mainituista syistä johtuen paperin ostajat haluavat neliömässaltaan alhaisempia paperituotteita, jotka silti täyttävät korkeat laatuvaatimukset.

Edellä esitetyn yleisen kehityssuunnan vuoksi korkealaatuinen paperi pyritään valmistamaan entistä pienemmällä raaka-ainemäärällä. Kun paperin neliömassaa pienennetään, paperin opasiteetti tulee kriittiseksi ominaisuudeksi. Opasiteettia voidaan kasvattaa nostamalla paperin täyteaineepitoisuutta, mikä kuitenkin yleensä pienentää paperin lujuusominaisuksia. Näin ollen paperin rakennetta pyritään muuttamaan siten, että tärkeät tuoteominaisuudet säilyvät samanaikeisesti hyvinä. Jotta paperipohjainen viestintä voisi säilyttää kilpailukykynsä sähköisen viestinnän rinnalla, paperituotteiden painojäljen edellytetään edelleen paranevan. - Mainitut yleiset kehityssuunnat asettavat paperin raaka-aineille ja valmistusprosesseille erittäin korkeat vaatimukset. Vaatimuksien täyttämiseksi

paperin raaka-aineita ja niiden valmistusprosesseja on pyritty kehittämään viime aikoina hyvin voimakkaasti.

Ennestään julkaisusta 944355 tunnetaan täyteaine, joka muodostuu ydinnysmateriaalin pinnalle saostettavasta kalsiumkarbonaatista; ydinnysmateriaali koostuu skalenoeträisistä kalsiumkarbonaattihiuksista. Edelleen, viitatuun julkaisun mukaan, 25 % täyteaineihiuksista on muodoltaan prismaattisia.

Julkaisusta EP 604095 tunnetaan menetelmä paeriteollisuuden jätevedessä olevan hienojakoisen jätemateriaalin käsittelymiseksi. Jätemateriaali koostuu lyhyistä selluloosakuiduista ja kuitujen pätkistä, epäorganisesta materiaalista, yms. hienojakoisesta materiaalista. Menetelmän avulla jätemateriaali on helpommin erotettavissa ja kuivattavissa.

Julkaisusta FI 931584 tunnetaan komposiitti- tuote ja menetelmä sen valmistamiseksi, joka perustuu kalsiumkarbonaatin saostukseen selluloosakuitujen pinnalle. Kuidut ovat pääasiassa kokonaisia sellukuituja, yksittäisiä mikrofibrillejä on ainoastaan kuitujen pinnoilla.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattiperustainen täyteaine paperinvalmistusta varten, joka täyteaine täyttää edellä esitettyt krитеerit.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattiperustainen täyteaine, jolla on paremmat optiset ominaisuudet kuin aiemmillä kalsiumkarbonaattipohjaisilla täyteinaineilla.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattipohjainen täyteinaine, joka antaa paperille paremmat lujuusominaisuudet, erityisesti paremman vetolujuuden, kuin aiemmat kalsiumkarbonaattipohjaiset täyteinaineet.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattipohjainen täyteinaine, joka antaa paperille alhaiseman neliömassan kuin

aiemmat kalsiumkarbonaattipohjaiset täyteaineet.

Edelleen eksinnön tarkoituksesta on tuoda  
esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattipohjainen täyteaine,  
joka alentaa yleisesti paperinvalmistuksen kustan-  
nuksia.

Lisäksi eksinnön tarkoituksesta on tuoda  
esiin menetelmä ao. täyteaineen valmistamiseksi.

Eksinnölle tunnusomaisten seikkojen osalta  
viitataan patenttivaatimuksiin.

Keksintö perustuu siihen, että kalsiumkarbo-  
naatti saostetaan selluloosakuidusta ja/tai mekaani-  
sesta massakuidusta jauhamalla valmistettujen hienoai-  
nefibrillien pinnalle. Hienoaineefibrillit vastaavat  
kokojakaumaltaan pääasiassa viiralajittimen jaetta  
P100, edullisesti jaetta P200.

Saostus voidaan suorittaa siten, että muodos-  
tuu fibrillien, so. hienojen rihmojen koossa pitämiä  
huokoisia kalsiumkarbonaattikideaggregaatteja, joissa  
on runsaasti tyhää tilaa ja joissa kalsiumkarbonaatt-  
tipartikkeli ovat saostuneet hienoainerihmoihin kiin-  
ni. Hienoainerihmat, joiden pinnalle kalsiumkarbonaatt-  
tipartikkeli ovat saostuneet, muodostavat helminauha-  
maisia rihmoja, ja kalsiumkarbonaattiaggregaatit muis-  
tuttavat lähinnä kasassa olevia helminauhoja. Aggre-  
gaattien teholisen tilavuuden ja massan suhde on hy-  
vin suuri verrattuna tavanomaisen täyteaineena käytet-  
tävän kalsiumkarbonaatin vastaavaan suhteeseen; teholi-  
sena tilavuutena tarkoitetaan tässä tilavuutta, jon-  
ka pigmentti vaatii paperissa.

Kalsiumkarbonaattipartikkeli halkaisija  
aggregaateissa on suuruusluokkaa n. 0.2-3  $\mu\text{m}$ , edullisesti n. 0.3-1.5  $\mu\text{m}$ .

$\text{CaCO}_3$ -kideaggregaattien halkaisija on suu-  
ruusluokkaa n. 2-10  $\mu\text{m}$ .

Selluloosapohjaisessa hienoaineessa on mukana  
myös pyöreähköjä hienoainepartikkeleita, jotka ovat  
saostusprosessin jälkeen kalsiumkarbonaattipartikke-

leiden peitossa. Tällöin kalsiumkarbonaattityeaine-partikkeli vastaa ominaisuuksiltaan lähinnä onttoa täyteinepartikkelia, jonka ominaispaino on pieni. Pigmentti ei ole todellisuudessa täysin ontto, koska 5 sen sisällä on hienoainetta; hienoaineen ominaispaino on kuitenkin pienempi kuin kalsiumkarbonaatin ja tällöin partikkelin ominaispaino on hyvin alhainen.

Keksinnön mukainen uusi saostettu kalsiumkarbonaattipohjainen täytein antaa paperille paremmat 10 optiset ominaisuudet ja selvästi suuremman lujuuden kuin aiemmin tunnetut kalsiumkarbonaattipohjaiset täyteaineet. Edelleen eksinnön mukainen täytein mahdollistaa paperin täyteinepitoisuuden nostamisen sitten, että paperin muut ominaisuudet, esim. mainitut 15 lujuusominaisuudet, kuten vetolujuus, eivät huonone. Tämä auttaa merkittävästi paperin neliömässä alentamispyrkimyksissä.

Edelleen eksinnön mukainen uusi täytein retentoituu paperinvalmistuksessa selvästi paremmin 20 kuin aiemmin tunnetut kalsiumkarbonaattiperustaiset täyteaineet.

Mainituista syistä johtuen eksinnön mukaisella täyteinella voidaan yleisesti saavuttaa kustannussäästöjä paperinvalmistuksen yhteydessä.

25 Ennestään tunnetaan kevyitä täyteinepigmenttejä, esim. onttoja muovipigmenttejä, joilla on pyritty saavuttamaan samoja etuja kuin esillä olevan hake-muksen mukaisella kalsiumkarbonaattipohjaisella täyteinellä. Kuitenkin muovipigmenttien hinta on korkea, 30 mikä rajoittaa niiden käyttöä. Verrattaessa eksinnön mukaista täyteinetta huokos- tai lumentäytettyyn kuituun todetaan, että eksinnön mukaisessa täyteinessä kalsiumkarbonaatti ei ole yksittäisten hienoainerihmojen sisällä toisin kuin em. kuiduissa vaan hienoaineen 35 pinnalla. Tämän lisäksi, eksinnön mukaisessa täyteinessä, kalsiumkarbonaatin ja kuituaineksen massasuhde on paljon suurempi kuin huokos- tai lumentäytetyllä

kuidulla. Keksinnön mukainen täyteaine on täten aivan uusi tuote, eikä sitä pidä sekoittaa jo tunnettuun huokos- tai lumentäytetyyn kuituun.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kalsiumkarbonaatti voidaan saostaa mistä tahansa soveliaasta liuoksesta tai seoksesta, esim.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -vesiliuoksen ja kiinteän  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :n seoksesta tai kalsiumhydroksidin vesiliuoksesta. Saostus voidaan tällöin toteuttaa mil lä tahansa kalsiumkarbonaattia saostavalla aineella, esim. hiilidioksidilla, kuten kaasumaisella hiilidioksidilla, sopivasti 1-100 %, edullisesti 10-100 % hiilidioksiidaasulla. Kalsiumhydroksidin ja hiilidioksidin sijasta voidaan käyttää mitä tahansa kalsiumkarbonaattia muodostavaa reaktiota, esim. kalsiumkloridin ja natriumkarbonaatin välistä reaktiota, jolloin muodostuu kalsiumkarbonaattia ja ruokasuolaa.

Kalsiumkarbonaatin saostus suoritetaan esim. selluloosakuidusta peräisin olevan hienoaineen, sopivasti hienoainefibrillien pinnalla. Hienoaineen sakeus saostuksessa on sopivasti 0.0001 - 18 p-%, edullisesti 0.4 - 10 p-%. Käytettäessä kalsiumhydroksidia, kalsiumhydroksidin ja selluloosakuitujen massasuhde saostuksessa on sopivasti 0.1 - 20, edullisesti 1.4 - 4. Saostuslämpötila on välillä 5 - 150 °C, sopivasti 10 - 25 90 °C, edullisesti 15 - 80 °C.

Hiilidioksidimenetelmässä nettoreaktio on

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

Kloridimenetelmässä nettoreaktio on

$$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$$

30 Kalsiumkarbonaatti saostuu kalsiumhydisteiden reagoidessa reaktioyhtälöiden mukaisesti. Kalsiumkarbonaatin mineraalimuotoon sekä kidekokoon ja/tai muotoon voidaan vaikuttaa reaktio-olosuhteita säätmällä.

35 Saostuksessa hienoaine, so. esim. selluloosa- tai muu kuitupohjainen hienoaine jauhetaan massajauhimmella ja lajitellaan, edullisia ovat esim. viiralajitimen jakeet P100-P400.

Saostus voidaan suorittaa edullisesti erityisessä reaktorissa, jossa esim. kalsiumhydroksidi ja hienoaine sekoitetaan. Karbonointireaktio toteutetaan johtamalla reaktoriin hiilidioksidia, esim. kaasumaisista hiilidioksidista. Reaktion etenemistä voidaan seurata mittaa malla seoksen pH:a ja johtokykyä. Sekoitus ja kaasunsyöttö voidaan lopettaa, kun seoksen pH on laskenut arvoon n. 7.5 riippuen hienoaineen pH-arvosta. Karbonointi suoritetaan esim.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :n vesiliuoksessa tai seoksessa.

Valmiiseen täyteaineeseen voidaan haluttaessa lisätä dispergointiainetta, esim. natriumheksametafosfaattia (Na-HMF) tai muuta tai muita dispergointiaineita.

Keksinnön mukaista täyteainetta voidaan käyttää täyteaineena sellaisenaan tai kaikissa seosuhteissa (0-100 %) jonkin toisen tai muiden täyteaineiden kanssa. Täyteaineen käyttömäärä paperissa on 0.1-50 p-%, edullisesti 0.1-30 p-%.

Keksinnön mukaista täyteainetta ja menetelmää sen valmistamiseksi kuvataan lähemmin seuraavissa suoritusesimerkeissä viitaten oheisiin kuviin, joissa kuva 1 esittää keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyä laitteistoa;

kuvat 2-4 esittävät elektronimikroskoopilla keksinnön mukaisesta täyteaineesta otettuja kuvia; kuvat 5-8 esittävät graafisesti keksinnön mukaisen täyteaineen ominaisuuksia verrattuna tekniikan tason mukaisen täyteaineen ominaisuuksiin.

**ESIMERKKI 1** Täyteaineen valmistus  
 Valkaistua mäntysulfaattimassaa jauhettiin Valley-laboratoriohollanterissa standardin SCAN-C 25:-76 mukaisesti 2.5 tuntia. Jauhetut massat lajiteltiin Bauer-McNett-lajittimella käyttäen aluksi viirasekvenssiä 14-50-100-200 mesh. Kerralla lajiteltaava kui-va-ainemäärä oli 45 grammaa. 200 meshin viiran läpi

mennyt jae (P200 fraktio) otettiin talteen ja sen an-nettiin laskeutua 2 vuorokautta, minkä jälkeen pinnal-la oleva vesifaasi erotettiin

Jae P200 fraktioitiin edelleen viirasekvens-sillä 100-200-290-400 mesh. Viiraa 100 mesh käytettiin tasaamaan lajittelutapahtumaa ja estämään viran 200 mesh tukkeutuminen alkuvaiheessa. 400 meshin viiran läpi mennyt jae (P400 fraktio) otettiin talteen, ja hienoainejakeen laskeutumisen jälkeen vesifaasi ero-tettiin pinnalta.

P400 jae sakeutettiin sentrifugoimalla sakeuteen 4.7 g/l, minkä jälkeen hienoaine oli valmis kä-yttäväksi täyteaineen valmistuksessa.

Täyteaine valmistettiin sekoitussäiliöreakto-riissa 1, kuva 1. Reaktorin tilavuus oli 5 litraa ja sen lämpötilaa voitiin säätää vaipassa olevan vesi-kierron 2 avulla. Reaktorin sisällä oli neljä pys-tysuuntaista virtauksenestolevyä, jotka tehostivat se-koitusta. Hiilidioksidi-typpi-kaasuseos johdettiin se-koitineliimen alapuolelle putkea 3 pitkin. Kaasuseoksen virtausta ja hiilidioksidipitoisuutta voitiin säätää kaasuputkissa 3, 4 olevien säätöventtiilien 5, 6 avulla. Mitta-anturit 7, 8, 9 asetettiin reaktoriin kan-nessa olevien reikien kautta. Mittalaitteet kytkettiin tietokoneeseen 10, johon mittausdata kerättiin ja tal-lennettiin.

Saostukset suoritettiin lämpötilassa 35 °C ja hiilidioksidipitoisuus kaasuseoksessa säädettiin ar-voon 15 t-%, reaktiotilavuus oli 3.2 l.

Täyteainetta valmistettiin kolmella eri Ca(OH)<sub>2</sub>/hienoaine-suhteella. Annostelut on esitetty taulukossa 1.

## Taulukko 1. Raaka-aineiden annostelu

Saostus 1 Saostus 2 Saostus 3

$m_{hienoaine}$ , g	15	15	15
$m_{Ca(OH)_2}$ , g	22	35	50
$V_{typpi}$ , l/min	5.25	8.36	11.94
$V_{hiilidioksidi}$ , l/min	0.93	1.48	2.11

5 Ennen reaktion aloittamista hienoaine homogeenitiin sekoittamalla sitä 5 min reaktorissa sekoitusnopeudella 600 l/min. Tässä vaiheessa käytettiin pieniä typpivirtausta kaasuputkien tukkeutumisen estämiseksi. Tämän jälkeen sekoitusnopeus säädettiin arvoon 1000 l/min, ja kalsiumhydroksidi lisättiin reaktoriin. Mitta-anturit asetettiin reaktoriin ja reaktio aloitettiin avaamalla myös  $CO_2$ -virtaus. Reaktion etenemistä seurattiin mittaan seoksen pH:ta, 8, ja johtokykyä, 9. Sekoitus ja kaasunsyöttö lopetettiin, kun seoksen pH, 8, oli pudonnut arvoon 7.5.

15 Saatu tuote kuvattiin elektronimikroskoopilla (SEM), kuvat 2, 3, 4. SEM-kuvista voidaan nähdä, että tuote muodostuu hienoainerihmojen koossa pitämistä huokoisista kalsiumkarbonaattikideaggregaateista, joissa on hyvin paljon tyhjää tilaa ja joissa  $CaCO_3$ -partikkeliit ovat saostuneet hienoainerihmoihin kinni. Aggregaateissa olevien kalsiumkarbonaattipartikkeleiden halkaisija on välillä 0.3-1.5  $\mu m$  ja muodoltaan ne ovat pyöreähköjä ja osin sukulaisia. Aggregaattien halkaisija vaihtelee välillä n. 2-10  $\mu m$ . Hienoaine/ $CaCO_3$ -rihmojen voidaan sanoa olevan helminauhamaisia ja aggregaattien muistuttavan lähinnä kasassa olevia helminauhoja. Mukana on myös pyöreähköjä hienoainepartikkeleita (fig.3), ja ne ovat pienien  $CaCO_3$ -partikkeleiden peitossa. Tässä tapauksessa voidaan puhua jopa ontosta  $CaCO_3$ -pigmentistä, jonka ominaispaino on pieni (pigmentti ei ole täysin ontto, koska sisällä on hienoainetta; hienoaineen ominaispaino on kuitenkin

pienempi kuin kalsiumkarbonaatin). Saostunut kalsiumkarbonaatti oli röntgendiffraktioanalyysin perusteella 100 % kalsiittia.

ESIMERKKI 2. Paperin ominaisuudet

5 Täyteaineen paperiteknisen potentiaalin testaamiseksi tehtiin arkkikoesarja, jossa verrattiin paperin ominaisuuksia käytettäessä eksinnön mukaista täyteainetta ja jo markkinoilla olevia kalsiumkarbonaattitäyteaineita, PCC (Albacar LO) ja GC (Fincarb 10 6005).

Laboratorioarkkien valmistusta varten tehtiin massaseos, jossa oli 75 p-% valkaistua hicketta ja 25 p-% valkaistua mäntysulfaattisellua. Sellu jauhettiin Valley-laboratoriohollanterissa SR-lukuun 30 standardin 15 SCAN-C 25:76 mukaan jauhatusajan ollessa 38 min.

Esimerkissä 1 esitettyjen saostusten 1 ja 2 täyteaineet käytettiin laimentamattomina laboratorioarkkien valmistuksessa, ja saostuksessa 3 valmistettu täyteaine laimennettiin puoleen saostuksen jälkeisestä 20 sakeudestaan. Vertailuarkkien tekoa varten kaupallisia  $\text{CaCO}_3$ -täyteaineista valmistettiin käyttöliukoset, joiden sakeudet olivat 25 g/l.

25 Laboratorioarkkimuotissa valmistettiin 60 g/ $\text{m}^2$  arkeja ilman kiertovettä standardien SCAN-C 26:76 ja SCAN-M 5:76 mukaan lukuunottamatta arkkien rumpukuivausta ja sitä vastaavaa märkäpuristusta. Rektentioaineina käytettiin kationista tärkkelystä (Raisamyl 135) 0.65 % ja silikaa 0.15 % kuidun massasta.

30 Rumpukuivausta vastaavassa märkäpuristuksessa arkit pinottiin seuraavasti:

Pinon yläpää → puristinlevy  
 '35 2 kuivattua imukartonkia  
 uusi imukartonki  
 laboratorioarkki  
 huopautuskartonki

2 kuivattua imukarttonkia

Pinon alapää → puristinlevy

Arkipino asetettiin puristimeen ja sitä puristettiin siten, että arkkeihin kohdistui paine  $490 \pm 20$  kPa 4 min ajan. Märkäpuristuksen jälkeen arkkien kummallakin puolella olleet imukartongit jätettiin arkkeihin kiinni ja arkit ladottiin kylmään kuivausrumpuun. Arkkeja kuivattiin rummussa lämpötilassa  $100^{\circ}\text{C}$  2 h ajan. Kuivauksen jälkeen imukartongit irrotettiin arkeista ja arkkeja ilmastoitiin vähintään 24 h lämpötilassa  $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$  suhteellisen kosteuden ollessa  $50 \pm 2\%$ .

Valmiista arkeista määritettiin kalsiumkarbonaattipitoisuus, neliömassa, ISO-vaaaleus, valonsirontakerroin ja vетоindeksi. Tulokset on esitetty taulukoissa 2, 3 ja 4.

Taulukko 2. Paperiomaisuudet käytettäessä keksinnön mukaista täyteainetta

		saostus 1	saostus 2	saostus 3		
CaCO <sub>3</sub> pit., %	10.2	15.8	12.1	17.1	12.8	17.7
neliömassa, g/m <sup>2</sup>	65.0	66.3	65.1	65.6	65.0	66.0
ISO-vaaaleus, %	72.4	75.0	73.1	75.9	74.0	76.8
valonsirontakerroin, m <sup>2</sup> /kg	74.4	82.6	77.0	87.2	78.6	90.3
vетоindeksi, Nm/g	48.8	47.4	50.0	44.9	45.4	40.7

Taulukko 3 Paperiomaisuudet käytettäessä kaupallisia CaO<sub>3</sub>-täyteaineita

	PCC			GC		
CaCO <sub>3</sub> pit., %	11.8	18.3	22.9	11.6	18.0	22.0
neliömassa, g/m <sup>2</sup>	65.1	68.3	66.7	67.5	63.6	68.4
ISO-vaaaleus, %	73.1	75.0	76.1	72.6	73.7	74.5
valonsirontakerroin, m <sup>2</sup> /kg	76.8	85.8	88.4	72.8	77.5	82.4
vетоindeksi, Nm/g	33.3	28.4	26.6	36.9	31.6	28.7

Kalsiumkarbonaatin retentio oli keksinnön mu-  
 kaisella täyteaineella keskimäärin 92 %, kaupallisella  
 saostetulla kalsiumkarbonaatilla (PCC) 64 % ja kaupal-  
 lisella jauhetulla kalsiumkarbonaatilla (GC) 62 %.

Taulukko 4 Paperiominaisuudet pelkällä mas-  
 salla ilman täyteainetta

10	CaCO <sub>3</sub> -pit., %	0
	neliömassa, g/m <sup>2</sup>	64.7
	ISO-vaaaleus, %	71.2
	valonsirontakerroin, m <sup>2</sup> /kg	62.0
	vetoindeksi, Nm/g	56.2

15

Tulokset on esitetty graafisina kuvaajina ku-  
 viissa 5-8. Kuvissa 5-8 merkinnät S1, S2 ja S3 vastaa-  
 vat taaulukoissa esitettyjä tuloksia saostuksissa 1, 2  
 ja vast. 3 saaduilla täyteaineilla; merkinnät PCC ja  
 20 GC tarkoittavat kaupallisella saostetulla kalsiumkar-  
 bonaatilla ja vast. jauhetulla kalsiumkarbonaatilla  
 saatuja tuloksia. Kuvista 5 ja 6 nähdään, että optiset  
 ominaisuudet ovat keksinnön mukaisella täyteaineella  
 paremmat verrattaessa niitä vastaaviin ominaisuuksiin  
 25 kaupallisilla CaCO<sub>3</sub>-täyteaineilla samoissa CaCO<sub>3</sub>-pitoi-  
 suksissa. Kuvasta 7 nähdään, että vetolujuus on kek-  
 sinnön mukaisella täyteaineella selvästi parempi kuin  
 kaupallisilla CaCO<sub>3</sub>-täyteaineilla samoissa CaCO<sub>3</sub>-pitoi-  
 suksissa. Lisäksi kuvassa 8 on esitetty valonsironta-  
 30 kerroin vetoindeksin funktiona. Tämä tarkastelu ottaa  
 huomioon sekä paperin optiset ominaisuudet että ajet-  
 tavuuden paperikoneella. Tässä tarkastelussa keksinnön  
 mukainen täyteaine on selvästi parempi kuin kaupalli-  
 set CaCO<sub>3</sub>-täyteaineet. Toisin sanoen samoilla valonsi-  
 rontakertoimen arvoilla keksinnön mukaisella täyteai-  
 neella saadaan selvästi parempi vetolujuus kuin kau-  
 pallisilla CaCO<sub>3</sub>-täyteaineilla. Graafisista kuvaajista

on nähtävissä trendi, että suhteen  $\text{mCa(OH)}_2/\text{mhienoaine}$  kasvaessa saostuksessa, paperin optiset ominaisuudet paranevat ja vetolujuus pienenee.

Edellä esitetyn uudentyyppisen huokoisen  $\text{CaCO}_3$ -täyteaineen erinomaiset ominaisuudet mahdollistavat  $\text{CaCO}_3$ -pitoisuuden kasvattamisen ja edelleen paperin neliömassan alentamisen siten, että paperin muut tärkeät ominaisuudet eivät huonone. Ottaen huomioon keksinnön mukaisen täyteaineen paremman retention paperinvalmistuksessa, em hyväät tulokset yhdessä antavat myös kustannussäästöä.

Suoritusesimerkit on tarkoitettu keksinnön havainnollistamiseksi rajoittamatta sitä millään tavoin.

## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Paperinvalmistuksessa käytettävä täyteaine, joka koostuu hienoaineen pinnalle saostetuista, kalsiumkarbonaattipartikkeleista muodostuneista huokoisista aggregaateista, tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaatti on saostettu selluloosakuidusta ja/tai mekaanisesta massakuidusta jauhamalla valmisteettujen hienoainefibrillien pinnalle, jotka vastaavat kokojakaumaltaan viiralajittimen jaetta P100.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että hienoainefibrillit vastaavat kokojakaumaltaan viiralajittimen jaetta P200.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaatti on saostettu fraktioitujen hienoainefibrillien pinnalle, jotka muodostavat  $\text{CaCO}_3$ -kideaggregaatteja, joita hienoainefibrillit pitävät koossa.
- 20 4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että hienoainefibrillien pinnalle saostettujen kalsiumkarbonaattipartikkelienv halkaisija on suuruusluokkaa 0.2-3  $\mu\text{m}$ .
- 25 5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että  $\text{CaCO}_3$ -kideaggregaattien halkaisija on 2-10  $\mu\text{m}$ .
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaatin ja hienoaineen massasuhde täyteaineessa on 13.5 - 2700 %.
- 30 7. Menetelmä paperinvalmistuksessa käytettäväni täyteaineen valmistamiseksi, joka täyteaine koostuu pääasiassa kalsiumkarbonaattipartikkeleista koostuvista huokoisista aggregaateista, joka kalsiumkarbonaatti saostetaan hienoaineen pinnalle, tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaatti saostetaan selluloosakuidusta ja/tai mekaanisesta massasta jauhamalla valmisteettujen hienoainefibrillien pinnalle, jotka

vastaavat kokojakauimaltaan viiralajittimen jaetta P100.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hienoaineefibrillit vastaavat kokojakauimaltaan viiralajittimen jaetta P200.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hienoaineen sakeus saostuksessa on 0.0001 - 18 p-%, edullisesti 0.4 - 10 p-%.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 7-9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostus suoritetaan hiiliidioksidilla ja että kalsimhydroksidin ja hienoaineen massasuhde saostuksessa on 0.1 - 20, edullisesti 1.4 - 4.

15. Jonkin patenttivaatimuksista 7-10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostuksessa käytetään kloridimenetelmää ja että kalsiumkloridin ja hienoaineen massasuhde saostuksessa on 0.15 - 30, edullisesti 2.1 - 6.

20. Jonkin patenttivaatimuksista 7-11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostuslämpötila on 5 - 150 °C, edullisesti 10-90 °C, edullisemmin 15 - 80 °C.

## PATENTKRAV

1. Vid papperstillverkning användbart fyllnadsämne, vilket består av på finsubstansens yta utfällda, av kalciumkarbonatpartiklar bildade porösa aggregat, kännetecknat därav, att kalciumkarbonatet, är utfällt på ytan av från cellulosafiber och/eller mekaniskt massafiber genom malning framtälda finsubstansfibriller, vilka till sin storleksfördelning motsvarar virasorteringsapparatens 10 fraktion P100.

2. Fyllnadsämne enligt patentkrav 1, kännetecknat därav, att finsubstansfibrillerna till sin storleksfördelning motsvarar virasorteringsapparatens fraktion P200.

15 3. Fyllnadsämne enligt patentkrav 1 eller 2, kännetecknat därav, att kalciumkarbonatet är utfällt på ytan av fraktionerade finsubstansfibriller, vilka bildar  $\text{CaCO}_3$ -kristallaggregat, vilka finsubstansfibrillerna håller ihop.

20 4. Fyllnadsämne enligt något av patentkraven 1 - 3, kännetecknat därav, att de på finsubstansfibrillernas yta utfällda kalciumkarbonatpartiklarnas diameter är av storleksklassen 0,2- 3  $\mu\text{m}$ .

25 5. Fyllnadsämne enligt något av patentkraven 1 - 4, kännetecknat därav, att  $\text{CaCO}_3$ -kristallaggregatens diameter är 2-10  $\mu\text{m}$ .

6. Fyllnadsämne enligt något av patentkraven 1 - 5, kännetecknat därav, att kalciumkarbonats och finsubstansens massaförhållande i fyllnadsämnet är 13,5 - 2700 %.

30 7. Förfarande för vid papperstillverkning användbart fyllnadsämne, vilket fyllnadsämne i huvudsak består av av kalciumkarbonatpartiklar bestående porösa aggregat, vilket kalciumkarbonat utfälls på finsubstansens yta, kännetecknat därav, att kalciumkarbonatet utfälls på ytan av från cellulosafiber 35

och/eller mekanisk massa genom malning framställda finsubstansfibriller, vilka till sin storleksfördelning motsvarar virasorteringsapparatens fraktion P100.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, kännetecknat därav, att finsubstansfibrillerna till sin storleksfördelning motsvarar virasorteringsapparatens fraktion P200.

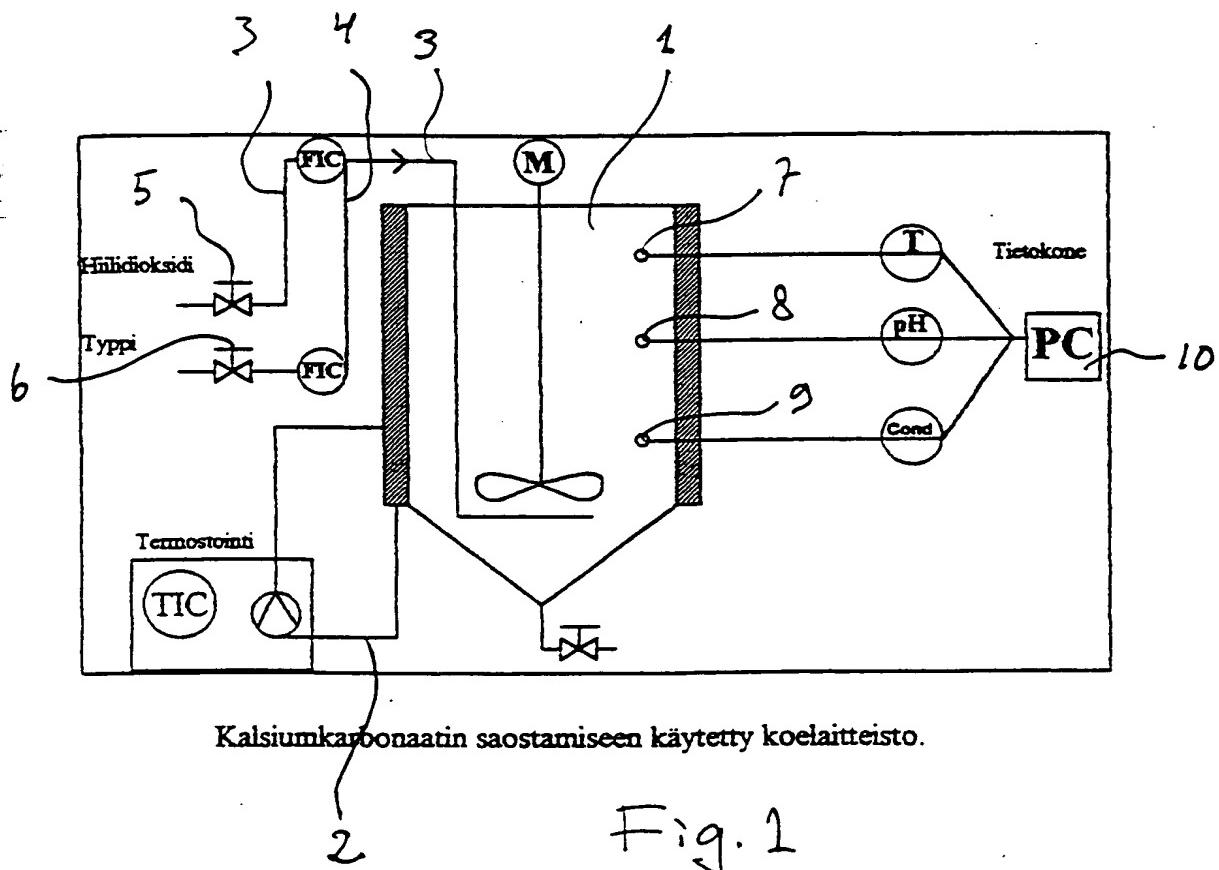
9. Förfarande enligt patentkrav 7 eller 8, kännetecknat därav, att finsubstansens tjockhet vid utfällningen är 0,0001 - 18 vikt-%, fördelaktigt 0,4 - 10 vikt-%.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 7 - 9, kännetecknat därav, att utfällningen görs med koldioxid och att kalciumhydroxidens och finsubstansens massaförhållande vid utfällningen är 0,1 - 15, fördelaktigt 1,4 - 4.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 7 - 10, kännetecknat därav, att vid utfällningen används kloridförfarande och att kalciumkloridens och finsubstansens massaförhållande vid utfällningen är 0,15 - 30, fördelaktigt 2,1 - 6.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 7 - 11, kännetecknat därav, att utfällningstemperaturen är 5 - 150°C, fördelaktigt 10 - 90°C, förde-laktigast 15 - 80°C.

100729



100729

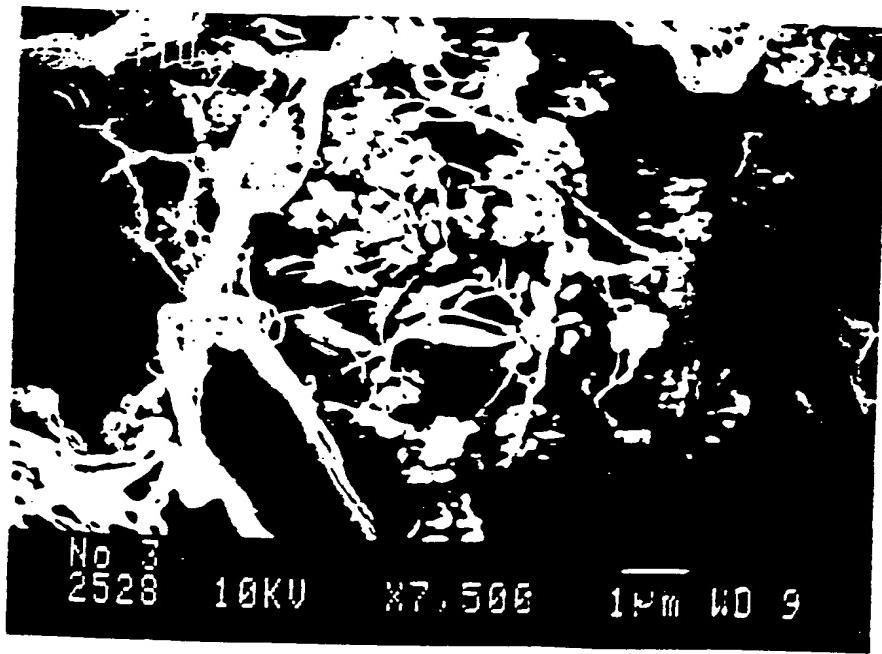


Fig. 2

100729

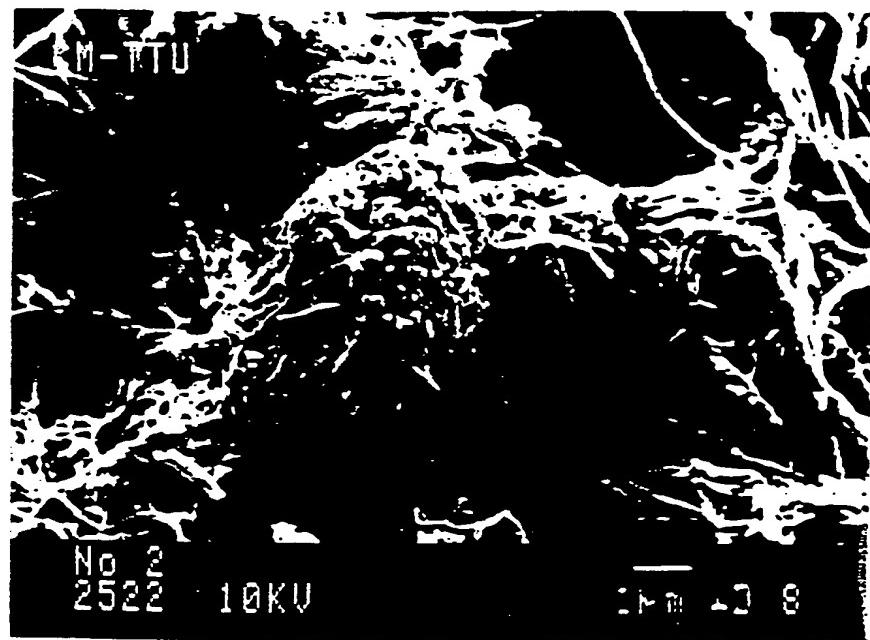


Fig. 3

100729

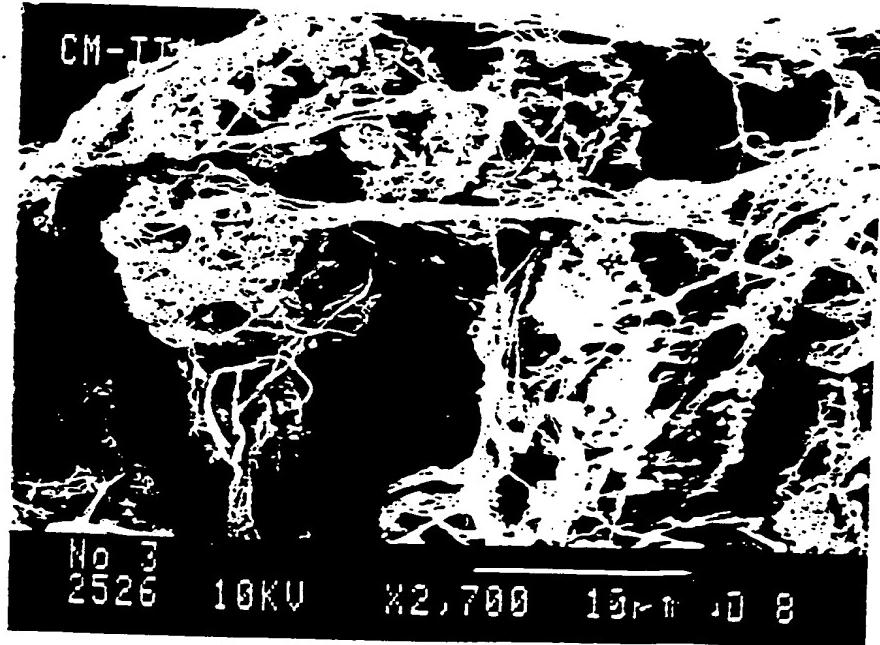


Fig. 4

100729

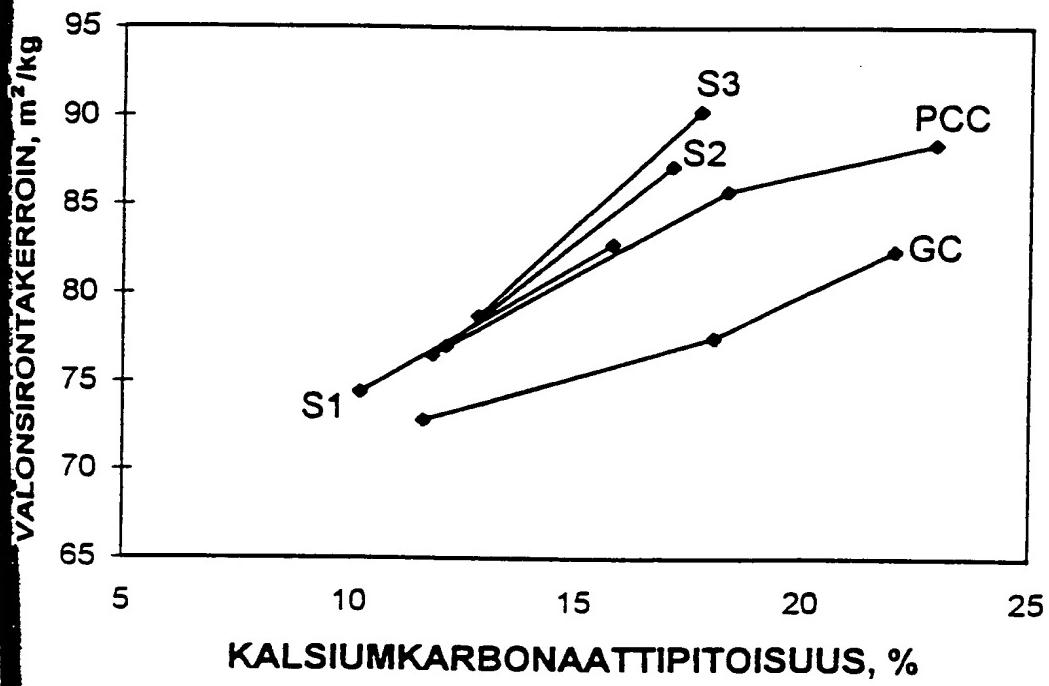


FIG. 5

100729

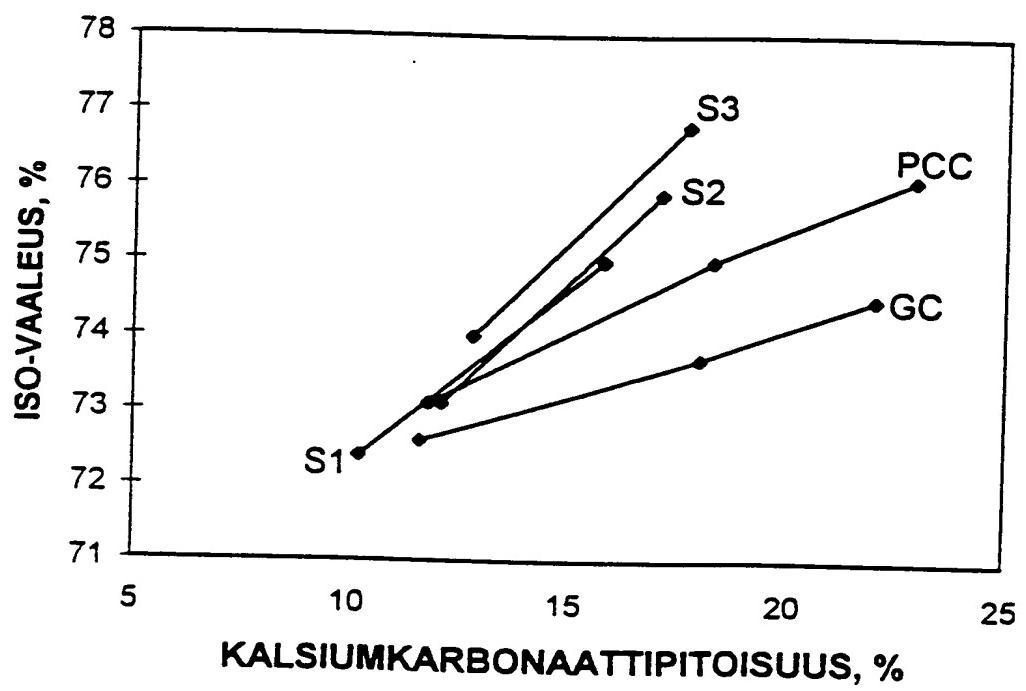


FIG. 6

100729

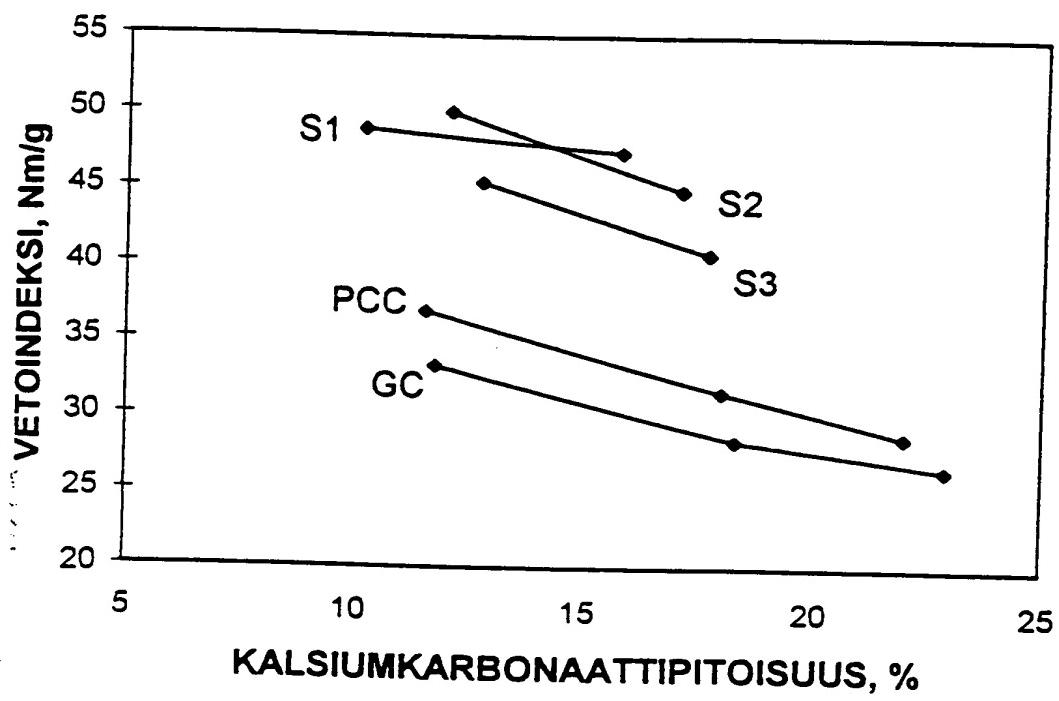


FIG. 7

100729

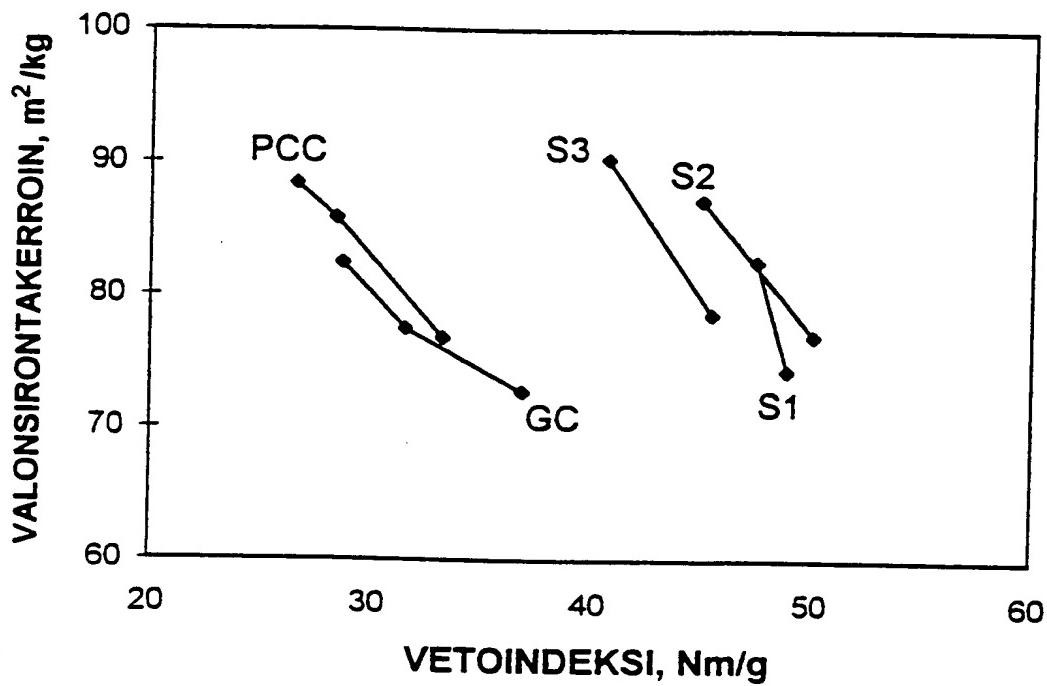


FIG. 8